

特表平6-505035

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)6月9日

(51) Int. Cl. ⁴ C 08 F 299/00 8/42	識別記号 MRN MHU	庁内整理番号 7442-4 J 7308-4 J	F I
---	--------------------	--------------------------------	-----

審査請求 未請求 予審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平4-501258
 (56) (22) 出願日 平成3年(1991)11月14日
 (65) 翻訳文提出日 平成5年(1993)5月17日
 (86) 国際出願番号 PCT/US91/07850
 (87) 国際公開番号 WO92/08746
 (87) 国際公開日 平成4年(1992)5月29日
 (31) 優先権主張番号 614,307
 (32) 優先日 1990年11月15日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, S E), AU, BR, CA, JP, KR

(71) 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニユフ
 アクチャリング カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セントポール, ポスト オフィス ボック
 ス 33427, スリーエム センター
 パブ, ガダム エヌ,
 (72) 発明者 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
 セントポール, ポスト オフィス ボック
 ス 33427
 (74) 代理人 弁理士 宇井 正一 (外4名)

(54) 【発明の名称】 リビングポリマー由来の高分子モノマー

(57) 【要約】

新規の高分子モノマー（以降「マクロモノマー」と呼ぶ）はエチルアレンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の合成生成物を含んで成り、この生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端オメガアルケン基を有する。この新規マクロモノマーはエチレンとアルファオレフィンモノマーと共重合して、順垂側鎖を有するグラフトコポリマーを形成することができる。このグラフトコポリマーは、コーティングおよび成形材料として有用である。マクロモノマーは、化学混合物を分析および顕微分極するためのクロマトグラフィー支持体のコーティングとして有用である。

1. a) 以下の方法 1, 3 および 5 により高分子モノマー (マクロモノマー) を調製し:

方法 1

式 R^1-Z-Li を有するポリマー性金属を含む添加剤を、任意に式



を有するアルケレンオキドと混合して、式



を有する酸ハライド終止剤と反応させて式



を有するマクロモノマーを提供し、

式中、 R^1 は 2 から 20 個の炭素原子を有する飽和または不飽和の直鎖炭化水素基、3 から 20 個の炭素原子を有する分岐炭化水素基、または 5 から 20 個の炭素原子を有する環状炭化水素基であり、

Z は重合されたエチルアルケンおよび共役ジエン反環基の少なくとも一方を含む二つのポリマー性基であり、

L は $\begin{array}{c} O \\ | \\ -C- \end{array}$ および $\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ | \quad | \\ -CH-CH- \end{array}$ から成る群から選択された二つの連結基であり、
 n は 0 から 17 の整数。

ルでの反応により終止するリビングポリマーを形成して、式



を有するマクロモノマーを提供し、

Z はすでに上記に定義したものであり、そして

b) 上記マクロモノマーをエチレン不飽和モノマーで (liger-Natta) 触媒の存在下で重合してコポリマーを提供する、
工程から成るコポリマーの製造方法。

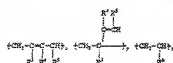
2. 式



式中 R^1 、 Z 、 L 、 R^2 、 p および n はすでに定義したものである。

を有する請求項 1 に記載された方法により調製されたマクロモノマー。

3. Z がホモポリマー性基、またはヘテロ一基式:



を有する二個のランダムまたはブロックコポリマー検査。

式中、各 R^1 、 R^2 および R^3 は、独立して水素、フェニル、1 から 10 個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり ($R^1 + R^2 + R^3$ は合計で 10 個の炭素原子より大なることはない)、または各 R^1 、 R^2 および R^3 の任意のみまたはそれらに結合している炭素原子と一緒にひとつまたはふ

つを有するアルキル基、フェニル基または R^1 と R^2 炭原子、それらに結合している炭素原子と一緒に 5 から 6 個の炭素原子を含む環を形成する;

方法 2

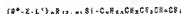
式 R^1-Z-Li を有するポリマー性金属を含む添加剤を、任意に式



を有するアルケレンオキドと混合して、式



を有するアルケニルハロシラン終止剤と反応させて式



を有するマクロモノマーを提供し、

式中、 R^1 、 Z および n はすでに上記に定義したものであり、
 L は配位結合または二個の連結基、



R^1 および R^2 は上記に定義したものであり、

X はハロ原子、 p は 1、2 または 3 の値を有する整数であり、
各 R^1 は、5 から 10 個の炭素原子を有するアルキル基、および 5 から 10 個の炭素原子を有する環状炭化水素基から選択された一価の炭化水素基; そして

方法 3

アルケニルリチウム開始剤を含む添加剤を共役ジエンおよびエチルアルケンのうちの少なくとも一方と反応させて、アルコー

タツの 5 から 6 個の炭素原子基を形成し、

R^1 は任意の 1 から 14 個の炭素原子を有する直鎖アルキル基、トリアルキルシリル、2、2-ジアルキルアルコキシシリル、 N 、 N -ビス (トリメチルシリル) アミノおよびトリメチルシリルオキシエチル基で置換された 5 から 10 個の炭素原子を有するアリール基、1 および 1、1-ジメチルエトキシカルボニルであり; そして

x 、 y および z は、 x 、 y および z の合計が 0 から 300 の整数にあるとすれば、それぞれ 0 から 300 の間の値を有する数である。

請求項 2 に記載の高分子モノマー。

4. 上記エチルアルケレンモノマーがスチレンである請求項 2 および 3 に記載のマクロモノマー。

5. 式



を有する単位および式:



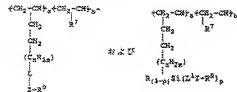
および



のひとつを有する単位

式中、 L 、 L' 、 Z 、 R^1 、 R^2 、 n および p はすでに定義したものであり、ならびに R^3 は水素、1 から 10 個の炭素原子を

有するアルキル基である。
を含む請求項1に使い置かれたコポリマー
5. 上記コポリマーが次



の少なくともひとつを有し、

式中、n および m は 50,000 から 16,000,000 の数平均分子量をグラフトコポリマーに換換し、且つ (n+m) の 0.1 から 25 パーセントの値を有する数であり、そして
1. Z^1 , Z^2 , R^1 , R^2 , R^3 , n および p はすでに定義したものである、

請求項1および5に記述のコポリマー、

7. 1-オクタンおよび7-オクタフルジメチルシリルポリスチレンに由来する単位を含む請求項1、5および6に記述のコポリマー、

8. 導電用アスチック、熱塑性化保護用被覆層および粘着性コーティングである請求項1および5ないし7に記述のコポリマー、

9. 寛帯体上に形成されないときに記述のマクロモノマーを有する支持層を含むクロマトグラフィーマニピュレータ、またはガラスである請求項1に記述の製品、

10. 上記支持層がビーズ、パズルまたは繊維状であるポリマー、セラミックス、またはガラスである請求項1に記述の製品。

ある、

ミルコビッチ (Mikovich) 《米特許特許第 3,788,116 号、3,839,423 号、3,842,059 号および 3,892,957 号》はある種類のビニル末端ポリスチレンおよびポリブタジエンマクロモノマーの作成法、ならびに他のエチレンのような不飽和モノマーとのコポリマーを形成するためのこのマクロモノマーの使用法を教示する。

マクロモノマーの製造法に関する教示の中で、ミルコビッチは《米特許特許第 3,842,053 号、11頁、35行から15頁17行》、アニオン性の触媒合金工程で形成された「リビング」アニオンが「終止」反応と反応し、マクロモノマーを生産できることを開示する。この終止反応は二重炭素である、ひとつの官能基はリビングアニオンと反応して終止する。もうひとつの官能基は引き続きのグラフト重合において他のエチレンのような不飽和モノマーと反応できるビニル基である。ミルコビッチは、「ある有害な副反応」の可能性を示し、「キヤッピング」触媒をそのような反応を最小にするための使用することを披露するが《米特許特許第 3,842,059 号、13頁、47行から14頁12行》。彼は終止反応の幾つかのビニル基がアニオン重合でもできることを開示できない。これらの場合には、終止から反応が終止反応中に起こり、これは分子量分布を歪かし、マクロモノマーの多分散性を増大させ、反応部位の損失を生じる。そのような終止から反応は、ブロン (Bronn et al.) 《米特許特許第 4,857,615 号》、シルバー (Silver et al.) 《米特許特許第 4,857,618 号》、およびマーチン (Martin) 《米特許特許第 4,980,499 号、4,148,838 号および 4,273,896 号》に開示されている。ミルコビッチ終止反応のビニル基《米特許特許第 3,842,059 号、12頁、終止反応 (h), (i) および (j)》は終止中にアニオン重合が可能であり、これはすなわち増大した多分散性を伴った分

特 許 第 6-505035 (3)

特 許 第 6-505035 (3)

特 許 第 6-505035 (3)

リビングポリマー由来の高分子モノマー

技術分野

本発明は、エチレンアレンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の重合生成物から成り、その生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端オノゲアルケニル基を有する新しい種類の高分子モノマー（今後「マクロモノマー」と呼ぶ）を提供する。もうひとつの観点において、新規マクロモノマーはエチレンとアルファオレフィンモノマーとを共重合して、低価価値を有するグラフトコポリマーを形成することができる。このグラフトコポリマーは、コーティングおよび成形材料として有用である。マクロモノマーは、化学重合物分析および物理分離するためのクロマトグラフィーマニピュレータのコーティングとして有用である。

発明の背景

近年多くの関心が種々の長く知られたマクロモノマーの合成、特性決定および反応性に際して向けられて来た。マクロモノマーについてのこの関心事はそれらのグラフトコポリマーの製造における中間体としての有用性から生じるものである。これらのコポリマーは、コーティングおよび成形材料の技術において多くの有用な応用を有する。

ある炭素基のマクロモノマーは、エチレンとポリプロピレンのような低価アルファオレフィンとの共重合が可能である。

ある種類のステレン、置換ステレン、ブタジエンおよび置換ブタジエンマクロモノマーの様々な製造法は特許分野において周知で

れマクロモノマーを生産する。

ミルコビッチはマクロモノマーの使用法の教示中《米特許特許第 3,842,059 号、4 頁、47行から 3 頁 3 行および 21 頁 41 行》で、マクロモノマーがフリーラジカル、アニオン性、カチオン性、錯合および配位触媒を使用して重合できることを開示する。彼はさらに 1,3-ジエンを C₁ から C₁₄ アルファオレフィンと他のエチレンのような不飽和モノマーとを共重合するために使用できるとことを開示する《米特許特許第 3,832,423 号、3 頁、58-59 行》。米特許特許第 3,845,055 号、12 頁、28-35 行および米特許特許第 3,862,267 号、4 頁、43-53 行》。しかしミルコビッチは C₁ 以下のアルファオレフィンでのマクロモノマーの 1:2 倍率 (1:2) グラフト重合を開示していないにすぎない。

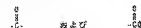
フリーラジカル条件下での重合では、例えばアクリル酸モノマーのようなコポリマーを形成する従来の技術のミルコビッチのマクロモノマーは 1:2 グラフト重合には非反応性である。

カチオン性の重合可能なイソブチレン由来マクロモノマーからのグラフトコポリマーは、米特許特許第 4,327,201 号に記述されている。特許教示の開示の 1:2 倍率モノマーは、炭素原子中の 4 個以下の炭素原子のオレフィンに限定されている。

発明の要旨

端的に、本発明は、エチレンアレンおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方の重合生成物から成り、その生成物は少なくとも4個の炭素原子の末端オノゲアルケニル基を有する新しい種類の高分子モノマーを提供する。このマクロモノマーは、アニオン性リビングポリマー技術により合成される。本発明の新規マクロモノマーは、ランダム、ブロックまたはターバーブロックポリマー

で、約2,000 から30,000 の重平均分子量ならびに広範囲なガラス転移温度を有する。それらに依拠、分岐およびスター (star) マクロモノマーを含み、それらに配位触媒の存在下で他の共重合し得るエチレンのようないくつかのモノマーに加えて、アルファ-オレフィンと共重合する点が特徴である。従来のマクロモノマーとは異なり、本発明のアルケル基含有マクロモノマーは、少なくともひとつのメチレン間隔基 (これはポリマー中、両方の部分のアルケル基のビニル基とは離れている) を有する。そのような分岐は該条件下で、極性基、即ち



基を含有するマクロモノマーのアルファ-オレフィンとの共重合を、極性基がカルシウムと配位する時に容易にする。このような分岐無しではルイス酸の触媒作用の存在下であっても共重合は起こらない。

もうひとつの特徴において、またつ方法、1および2を、本発明のマクロモノマーを調製する上にも測定する。方法1により、マクロモノマーはアニオンのエチルメタクリレートおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方を重合してリビングポリマーを形成し、そしてリビングアニオンを中止試薬 (例えばオメガ-アルケル基のようないくつかの多官能性および求核性触媒反応を行うことができる) ひとつ以上の基を有する) で中止して作成される。有用な中止試薬は、反応時にカルボゲン連絡基を含有するマクロモノマーを形成する (以下の反応概要1に示される) オメガ-アルケル基、エチルアジド、およびオメガ-アルケル基、モノ、ジ-およびトリ-アルコールであり、この高い反応性シリコン-ヘラゲン結合は、狭い分子量分布を有する低級、分岐およびスターマクロモノマーの調製された範囲を可能にする (以下の反応概要1に示される)。

方法2によるマクロモノマーは、オメガ-アルケル基を含有する開鎖鎖とアニオン的に重合し得るエチルメタクリレートおよび/または共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一方とを反応させてリビングポリマーを形成し、リビングアニオンを直接周知のアルコールと反応させることにより中止して直接調製される。重合および中止反応を反応概要2に要約する。

中止中、ひとつのリビングポリマーアニオンを各求核性触媒反応で中止する。従来の技術の活性マクロモノマーとは異なり、本発明で使用するマクロモノマーはアニオン性重合工程に適合性である; 即ち、オメガ-アルケル基がそれ自体または他の重合し得るモノマーはアニオン性重合を再度開始することができない。それは従来の技術の中止試薬であるビニル基を官能性化してさらにアニオン性重合を有する共役ジエンモノマーの調製が困難なからである。これは分子量分布を増大させる分岐化触媒反応を誘発し、ならびに従来の技術のマクロモノマーにおいて反応部位の損失を引き起こす。もし、より少ない反応性アニオンを所望するならば、中止試薬の反応能にエチレンオキシドまたは置換エチレンオキシドを調製することによりリビングポリマーアニオンをアルコールアニオンに転換することができる (以下の反応概要1および2に示す)。

さらなる観点において、本発明はα-オレフィンを有する本発明のマクロモノマーのグラフトコポリマーを提供する。新規コポリマーの重量平均分子量は、50,000 から 100,000,000 の範囲内であり、好ましくは 100,000 から 80,000,000、最も好ましくは 250,000 から 40,000,000 の範囲内である。

さらなる観点において、本発明はZiegler-Natta (ZN) タイプの配位触媒を使用して、グラフトコポリマーの作成を提供する。この方法には、溶媒、不活性有機溶媒中での触媒の存在下で発明のマ

クロモノマーとひとつ以上のα-オレフィンとを反応させて、コポリマーを提供することを含む。

本題において:

本発明のマクロモノマーおよびグラフトコポリマーに関する技術および方法は、J.S.スパーリング (Spurling) の「物理的混合科学の紹介」(Introduction to Physical Polymer Science)、ジョン・ウィー (John Wiley)、NY、1986、第39-47頁、第11-116頁および第218-220頁により使用されたものであり、これは参照により本明細書に導入される。

「リビングポリマー」とは、不純物の存在下で正正式な中止反応をしない、即ち終末反応の中止が強いアニオン性重合により調節されたポリマーを意味する (コペイ、「ポリマー: 現代の材料化学および物理」、インテグリス出版、出版、NY、1973、第22-3頁; Coscia, "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials" Interscience, NY, 1973, p22-3)。

「エチルメタクリレートおよび共役ジエンモノマーのうちの少なくとも一つ」とは、エチルメタクリレート (即ちビニルアセテート) および共役ジエンのいずれかまたは両方からの反応単位を有するリビングポリマーを意味し;

「Ziegler-Natta (ZN) 触媒」とは、ゼイデル-ニー-オキハラハ (Ziegler and Natta) 「ポリマー化学」マセロン・ジャコビ (NY、1986) 第286頁 (「Polymer Chemistry」Marcel Dekker, Inc.) により記載された性質を有する2-成分配位触媒または触媒を意味し;

「低級オメガ-アルケル基」とは以下の基: $-\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (式中nは3から16である)、を有する基を意味し;

「アルファ-オレフィン」とは任意のビニル含有脂肪族モノマ

ーを意味し、本題ではエチレンを含み;

「マクロモノマー」とは数平均分子量が数万から幾十万の範囲のポリマーで、官能基 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を持ち; そして

「オキシ炭化水素」とは水素、炭素およびエーテル酸素原子を含有する基を意味する。

本発明等の知れ限り、ヘテロ原子を含む官能基を有するマクロモノマーとエチレン又は低級オレフィンとの2成分重合を示している従来の技術はない。

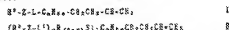
図面の簡単な説明

図1の図面において:

図1、2および3は発明のコポリマーの電子顕微鏡写真を表し、倍率は 100,000 × である。

詳細な説明の概要

本発明のマクロモノマーは一般式:



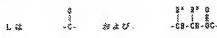
で表すことができる。式中

R¹ は飽和または不飽和の、2から20個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、3から20個の炭素原子を有する分岐炭化水素基、または5から20個の炭素原子を有する環状炭化水素基であり;

n は0から18の数、好ましくは0から4の値を有する整数であり;

p は1、2または3の値をもつ整数、各々は独立して一箇の炭化水素基であって1から18個の炭素原子を有するアルキル基、6から10個の炭素原子を有するアリール基、5から10個の炭素原子を

有する炭状炭化水素系から選択され、好ましくはR¹はメチルまたはエチルであり：



から最も狭く選択された二価の連結基であり、ここでR¹およびR²は独立して水素、C₁からC₄アルキル基、フェニル基、またはR¹およびR²の両方がそれぞれ結合している炭素原子と一緒に5または6個の炭素原子を有する環を形成し；そして

R³は炭素結合または二価の連結基



であり；そして

2は重合し得るエチルアレン-1および共役ジエンモノマーのいずれかまたは両方から選択された二価のポリマー性基である。

より好ましくは、1) 3から20個の炭素原子を有するひとつ以上のエチルアレン-1、2) 4から20個の炭素原子を有するひとつ以上の共役ジエンモノマー、のひとつまたは両方のアニオン性基から得た二価のポリマー性基である。

二価のポリマー性基である2はエチルアレンモノマーのみ、または共役ジエンモノマーのみから成るポリマー性基であることもできる。このポリマーはまた、エチルアレンおよび共役ジエンモノマーの両方から形成されたコポリマーであることもできる。このコポリマーは、ランダムコポリマー、ブロックのコポリマーまたはグラフトコポリマーであることができる。2がブロックコポリマーである場合、それはブロック、ジブロックまたはより複雑なものである。好ましくは2は1500から30,000、より好ましくは2,000から30,000の重量の数字平均分子重、ならびに1.05から5.0、好ましくは1.05から3.0の重量の多分散性を有する。

(1981)、第372-409に述べられている。例えば2基をエチルアレンおよび共役ジエンモノマーの少なくとも一方の重合により、重合工程に周年しない、または不溶しない炭化水素またはエチルのような不溶性有機媒体中でアルカリ金属炭化水素、またはアルコキシ塩の使用により便利に製造できる。

4から20個の炭素原子を有し、アニオン性で重合し得る任意の共役ジエンを、ポリマー性2基の両端において使用できる。直線状および分岐共役ジエンには：

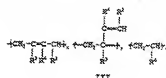
1. 3-ブタジエン-1, 3-ペンタジエン-1, 3-ヘキサジエン-1, 3-ヘプタジエン, 3-メチル-1, 3-ブタジエン (4-エチル), 2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン, 2, 3-ジエチル-1, 3-ブタジエン, 2, 3-ジプロピル-1, 3-ヘキサジエン, 2-フェニル-1, 3-ブタジエン, 2, 3-ジフェニル-1, 3-ブタジエン, 2-メチル-3-メチル-2, 7-オクタジエン (ミルセン) などがある。環状共役ジエンには：

1. 2-ビニル (メチレン) シクロヘキサン, 1, 3-ビニル (メチレン) シクロヘキサン, 3-メチレンシクロヘキサン, 1-エチルシクロヘキサン, 1-エチルシクロペンテン, 2, 3-ビニル (メチレン) シクロ (2, 2, 1) ヘプタンなどがある。

アニオン性で重合し得る8から約20個の炭素原子を有する任意のエチルアレンは二価の2基の両端において使用できる。例として：

スチレン (エチルベンゼン), p-メチルスチレン (1-メチルエチルベンゼン), 1-エチル-2-メチルエチルベンゼン, 1-エチル-3-メチルベンゼン, 1-エチル-4-メチルベンゼン, 1-エチル-4- (1, 1-ジメチルエチル) ベンゼン, 4-イデシル-1-エチルベンゼン, 1-エチルナフタレン, 2-

好適な両端において、二価のポリマー性2基は一般式：



を有し、式中

R¹, R² および R³ は独立して、水素、フェニル、1から12個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり [(R¹ + R² + R³) が合計で13より大きくなることはない]、又は任意にR³, R⁴ および R⁵ のふたつはそれらに結合している炭素原子と一緒にひとつまたはふたつの脂肪又は不飽和の5または6個の炭素原子環を形成し、好ましくは各R¹, R² および R³ は水素またはメチルであり；

R⁶ は4から12個の炭素原子を有するアリール基であり、任意に1から4個の炭素原子を有する低級アルキル基、トリアルキルシリル, 2, 2-ジアルキルアルコキシシリル, N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノ, トリメチルシリルエチルシリルおよび1, 1-ジメチルエチルシリルアルコシル基で置換され；そして

x, y および z は数であり、x, y および z の合計が10から300の範囲内にある場合、それぞれ1から100の間の数である。

2基 (少なくともひとつのエチルアレン-1および共役ジエン) のアニオン性基により得たマクロモノマーのポリマー性部分) を作るために使用したアニオン性重合体は、ポリマー-接合剤に由来して周知である。そのような方法は、J. オランダ (G. Odian) により「重合理論」ウィリー-インターサイエンス (Wiley Interscience,

「エチルアレン」10-エチルアレン、1-エチルベンゾアレン、2-エチルベンゾアレン、1-エチルビフェニルなどがある。本発明のマクロモノマーに基でガラス転移を上昇させることを提供する形で置換され、アニオン性重合体において好適な活性であるエチルアレンの例には：

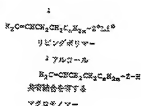
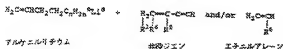
1-エチル-4-メチルベンゼン, 1-エチル-4-エチルベンゼン, 1-エチル-6-エチルベンゼン, 1-エチル-4- (トリメチルシリル) ベンゼン, 1-エチル-4- (ジメチル-1-メチルシリル) ベンゼン, 1-エチル-4- (N, N-ビス (トリメチルシリル) アミノ) ベンゼン, 1-エチル-4- (1, 1-ジメチル) エトキシカルボニル) ベンゼンなどがある。

アニオン性重合の開始剤は、任意のモノ官能性リビッドポリマーを生成する任意のアルカリ金属炭化水素 (即ち、ポリマーの片端末端のみに反応性イオンを含有する) でよい。そのような開始剤には、リチウム、ナトリウムまたはカリウムの有機炭化水素基があり、例えば20個またはそれ以上、および好ましくは3個までの炭素原子を含有するアルキル又はアルケニルジカルがある。アルカリ金属有機開始剤の例として、スチルボディウム、プロピルジウム、フェニルジウム、エチルジウム、プロピルジウム、n-ブチルジウム、i-ブチルジウム, tert-ブチルジウム, sec-ブチルジウムおよび3-ブチルジウムである。本発明の好適なマクロモノマーは、-70℃から約300℃の範囲のガラス転移点を有する。

ニオンは次にメタノール、エタノールまたはイソプロパノールのような溶媒中で既知の低級アルコールとの反応で中止されることである。重合および終止反応は以下の反応機構に要約される。

反応現象

方法 1



式中 R^+ 、 R^+ 、 R^+ 、 R^+ 、および M はすでに定義したものである。

方法 1、終止タイプ C および D で使用する終止試薬は 18 までのメチレン基、および好ましくは 3 メチレン基以上を含有するアルケンイリチウムから選択されてもよい。アルケンイリチウムとしては、5-ヘキセニルイリチウム、6-ヘプタニルイリチウム、7-オクタニルイリチウム、8-オクタニルイリチウム、10-ウンデセニルイリチウム、12-ドデカニルイリチウムおよび 17-オクタデカニルイリチウムがある。より好ましいアルケンイリチウムは 5-ヘキセニルイリチウムおよび 10-ウンデセニルイリチウムである。

含有する；それゆえに、方法 1 のマクロモノマーとは異なり、終止反応の効率および収量はリビンジポリマーのマクロモノマーへの転換に影響しない。

マクロモノマーの数平均分子量は、開始剤/モノマー比により決定され、開始剤の量はモノマーのモル当たり約 0.001 から約 0.1 モルまたはそれ以上で、反応温度により得るに買ってよい。好ましくは、開始剤の濃度はモノマーのモル当たり約 0.002 から約 0.04 モルの活性アルカリ金属となるであろう。小さい開始剤/モノマー比は、より高い数平均分子量となる。

アルファ-オレフィンでのマクロモノマーの終止剤グラフト重合

発明のマクロモノマーは、2 級位置の炭素上でエチレンの不飽和モノマー（好ましくはアルファ-オレフィン）を重合に共重合する。マクロモノマーのオメガ-アルケニル基は複数のメチレン間隔基を有し、これは極性の基（L）が存在する場合に、ビニル基を共重合および立体効果から隔離する。この分離は、1) ビニル基の反応性を増大させ、従って共重合中のマクロモノマーの濃度を増大させる。2) 反応しない分岐反応を減少させる。当該分野においては、ヘチロ原子-含有（即ち、少なくともひとつの Si および O 原子）マクロモノマー、例えば方法 1 および 2 により提供される、は 2 級位置の炭素上でアルファ-オレフィンと反応できると知られている。

本発明のマクロモノマー-終止剤グラフトポリマーは単位：



と一緒に構造

である。最も好ましいアルケンイリチウムは、12-オクタニルイリチウムである。

方法 1、終止タイプ C および D で使用する終止試薬は 18 までのメチレン基、および好ましくは 3 メチレン基以上を含有するオメガ-アルケンイリチウムから選択されてもよい。これは常識されているか（*）または実施例に開示する方法を使用して作ることである（以下に記述）。オメガ-アルケンイリチウムの例示としては、例えば：

3-ブチニルメチルクロロシラン、5-ヘキセニルメチルクロロシラン（*）、7-オクタニルメチルクロロシラン、9-メチル-5-ヘキセニルメチルクロロシラン、11-オクタデカニルメチルクロロシラン、5-ヘキセニルメチルフェニルクロロシラン、5-ヘキセニルジフェニルクロロシラン、3-ブチニルメチルメチルクロロシラン、7-オクタニルメチルジフェニルクロロシラン、5-ヘキセニルトリクロロシラン（*）、7-オクタニルトリクロロシラン（*）がある。

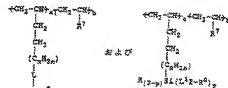
*これらのアルケンイリチウムはペトラーチシステムズ、プリストル、PA 15007 (Research Systems, Bristol, PA 15007) がある入手できる。

非反応性ビニルアルケンイリチウム系を使用する従来のシリル基含有マクロモノマーとは異なり、本発明のシリル基含有マクロモノマーはハロゲン終止剤の Si-Cl の高反応性ゆえに高収得で得られ、すなわち終止剤の効率が高まる。この上昇した終止効率は、ジ-、トリ-クロロシラン終止剤を使用した場合、分岐およびスターマクロモノマーの高収得機構を容易にする。

方法 2 のそれぞれの開始剤分子はアルケンイリチウムを含有するので、生成するそれぞれのリビンジポリマーアニオンは、アルケンイリチウム



および好ましくは一般式：



を有するマクロモノマーの炭素から成り、

式中 R^+ は水素または 1 から 18 個の炭素原子を有するアルケニル基であり、 L 、 L' 、 a 、 b 、 R^+ 、 R^+ および a は上記に定義したものであり、

そして a および b はグラフトポリマーに 50,000 から 10,000,000 の数平均分子量を与え、 $(a+b)$ の 0.1 から 25 倍、好ましくは $(a+b)$ の 0.1 から 10 倍を有する数である。

エチレンおよび式 $CH_2=CH-R^+$ (式中 R^+ は上記に定義したとおり) のアルファ-オレフィンのうちの少なくとも一方、ならびに本発明のマクロモノマーの共重合は 2 級位置の炭素を使用して行うことができる。2 級位置の炭素はイモア-およびカーパー (Sawyer and Carpenter) 同上、第 285 頁に記述されている。好適な触媒系はシリル

カルアルミニウムクロリド/シチナムトリクロリドまたは、ジアルカルアルミニウムセスキクロリド/バナジウムオキソトリクロリドである。反応は不溶性媒質の存在下で、温度約-150℃から約100℃の範囲内で起こる。重要な非金属性有機物は、ヘプタン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、などがあられる。溶媒の量は一般的に反応物および溶媒の全重量の約1から約30重量%である。

さらに、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、および BCl_3 のようなルイス塩の約1.5から3モル過剰量を、カルボニル基結合を有するマクロモノマーに加え、共重合工程中の活性末端と2当量の酸素の吸着性相互作用を排除する複合物を形成することがある。2当量以上におけるそのような複合物は主成分において新規であると思われる。

前述のアルファ-オレフィンモノマーは、限定されたではないエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクタエン、1-ドデカン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、などの低飽和アルファ-オレフィンが、あるいは2-メチルブテン、3-メチルブテン、3-メチルペンテンなどのような分枝アルファ-オレフィンがある。

高圧工程を介し、好ましくはビーズ状態、バブルまたは繊維状であるポリマー、セラミック、ガラスの本発明のマクロモノマーは、クロマトグラフィーまたは液相上のクロマトグラフィーとして有用であり、ならびにグラフトコポリマーから誘導された（場合により）アルファ-オレフィンの新しい用途を網羅するための中間体として有用である。使用するモノマーのタイプおよび割合はモノマーの物理的性質を決定する。アルファ-オレフィンモノマーとマクロモノマーに対する割合は、77対99.9から25対0.1重量%の範囲である。このコポリマーは用途用プラスチック、熱安定性溶媒耐性樹脂および押出し成型可能な低粘度コッタリングとして有用である。

ポリマーの“PP”は、1.05から5、好ましくは1.05から3の範囲である。

前記の各用語は、ポリマー化学および他の技術者に命名法として周知である。これらの用語に関する由来はポリマー化学の実験的方法 (Experimental Method in Polymer Chemistry)、ウィリーおよびサウス (Wiley and Sons)、1981年、第3版、“分子量平均” (Molecular Weight Averages) と装題を付けられた、第57-61頁に見いだすことができる。

ゲル透過クロマトグラフィー

ポリマー性モノマーの分子量分布の特性決定は従来のゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により行うことができる。

ヒュレットパーカード モデル10848 (Hewlett-Packard Model 10848) は、高圧溶剤クロマトグラフィーであり、 10^4 、 10^5 、 10^6 、 10^8 、 5000 および 10000 のサイズの5つのカラムで578648EL 6”x”カラムをすべての測定用に装備していた。試料をトルエンに溶解し、0.5マイクロリターのポリテトラフルオロエチレンフルイダージョーを通して、試料を100μlから200μlの容量で注入し、分岐入り10lの流速で40℃に保持したカラムを通して抽出した。示差折光検出器はヒュレットパーカード モデル198718であった。このシステムはポリスチレンを標準として使用し計量された。すべてのGPC計算はヒュレットパーカード モデル3388インテグレーター-ならびにすべての分子重量平均はポリスチレン等分子重量である。分子重量平均および多分散性は標準性によって計算された。GPC試験性は“現代のサイズ排除液体クロマトグラフィー” (Modern Size Exclusion Liquid Chromatography)、実験的ゲル透過クロマトグラフィー、ジョンウィリーおよびサウス、1973年にさらに説明されている。

一般的に、マクロモノマーがエチレン、プロピレン、ブチレンまたはアクリレンで共重合された時、生成したグラフトコポリマーは線状ポリプラスチックである。一般的に、1:1、 C_{10} - C_{14} アルファ-オレフィンがグラフトコポリマーを作るために使用された時、当量等性の圧力感受性検測器が得られる。2:1、 C_{10} - C_{14} アルファ-オレフィンが使用された時、高熱融解付与を化する、圧力感受性検測器または熱特性化精造用検測器が得られる。そして3) C_{10} - C_{14} アルファ-オレフィンがグラフトコポリマーを作るために使用された時、低熱融解コッタリングが得られる。しかしから40重量%の C_{10} - C_{14} アルファ-オレフィンモノマーをグラフトコポリマー中に使用して、ポリマーの性質を上記のごとく変更することが可能である。

本発明の目的および利点は、以下の実施例でさらに説明されるが、これらの実施例で述べられそれらの特定の材料および量は他の条件および詳細と併せて本発明を正しく解釈すべきものである。

実施例

以下の詳細な記載は、アルケニル-末端マクロモノマーの調製の実施例を含む。1から25のマクロモノマー調製法は以下に記載され、それらの分子重量および多分散性は後述に与えられる。多くの実施例中のすべての数および百分率は従って示される。コポリマー中のマクロモノマーの存在はゲル透過クロマトグラフィーによって確認された。

用語の説明

数平均分子重 (M_n) および重量平均分子重 (M_w) はポリマー試料の分子重量分布の数平均と重量平均として知られている。

多分散性、“PP”として与えられるが、マクロモノマーの分子重量分布の測定であり、 M_w/M_n として定義される。一般的に本発明の

タイプAおよびタイプBの禁止誘導の合成

1 a) 5-ヘキセン-1-オール (42g, 0.35モル) を、650-610℃に保持された熱分解装置に加えた。タクトンを0.5-0.6g/分の速度で加えた。25gの無生炭物を得た。生炭物を炭酸水素ナトリウムおよび塩化ナトリウムの陰イオン交換(150℃)に置き、優しく攪拌し、次にトルエンでの抽出を繰り返して、炭灰のヘキサプロタクトンを蒸留した。水相を5%の水性酸化水素で酸化し、薄い黄色の形成を止じた。この油を蒸留し、トルエン(100ml)と混合し、微細の水性塩化ナトリウム溶液(50ml)で洗浄した。

有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、揮発を除去した。残留で57-58℃/0.18mmで蒸留する生成物を25%の収量で得、スペクトル分析で5-ヘキセン-1-オールであることを確認した。

1 b) 5-ヘキセン-1-オール (100g) は、高圧溶剤クロマトグラフィーの3-オクタデセン (富田山田化学工業) および溶媒保持剤が与えられている5-ヘキセン-1-オール (12g, 100mmol) を30分にわたって滴下した。反応温度を25℃に氷浴槽の手袋により維持した。チオニルクロリドの添加後、室温で30分間、攪拌した。反応を次にガスの発生が止まるまで75℃に加熱して、室温に冷却し、そして室温で24時間、攪拌した。暗く粘性の塊を濾過して蒸留した。5%収量の生成物を得た。スペクトル分析で残留の5-ヘキセン-1-オールであることを確認した。

タイプCおよびタイプDの禁止誘導の合成

2 a) 5-ヘキセン-1-オール (100g) を30分にわたって滴下した。反応温度を110℃で一晩保持した。1、5-ヘキサジエンおよびジメチルクロロシタンを使用しに室温で蒸留した。遠隔蒸留箱(3つ)をフラスコ、蒸留 (septum)、逆流攪拌棒、パラフィン栓

を分離し、充分分析で所望の化合物であると確認した。

実施例1

方法1によるマクロモノマーの合成

反炭モノマー単位(「反炭単位」、禁止の化学タイプ(「禁止」)、分子量(「平均分子量」)および多分散性(「多分散性」)の詳細を表1に与える。

マクロモノマー1(比較例)

約12,000の数平均分子量を有するアクリル酸-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。5リットルの、4つ置フラスコ(温度計、機械的攪拌器、凝縮、ティンクスターアップ(Brown-Stark trap)、および過塩素酸を取り付けている)に1200gの試薬級トルエンを付与し、そこでゆるやかなアルゴンガスの下で濃縮した。少量部(150g)のトルエンをトラップを通じて除去し、系から水を除去し、残るトルエンは約1050gであった。

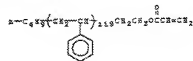
スチレンモノマーを最初にアルゴン下で200メッシュのシリカゲルに流して乾燥し、次にこのスチレンモノマー104gを反応フラスコにシリングで凝縮を通して導入し、トルエン中に10重量%のスチレンモノマー溶液を作った。この溶液を80℃に維持した。ヘキサン中の1.4M n-ブチルリチウム溶液をモノマー溶液に5から10滴、強い発熱となるまで滴下して加え、これは反応が不純物を有して完了したことを示す。6.154Lの溶液を急速に加え、発熱反応を引き起こした。フラスコの内容物を85℃に維持した。

モノマーの残留割合をガスクロマトグラフィーで追跡した。反応は本質的に1時間以内で完了した。反応をさらに2時間待たせ、モノマーのポリマーへの完全な転換を確認した。内容物を35℃に冷却し、エチレンオキシドガスを反応混合物上に導入し、ポリスチレンリチウムが有するオレンジ色が完全に消えるまで、溶液を15分間

急速に攪拌した。反応を新しく開始した5mLのアクリルクロロリドで急冷した。反応混合物を室温でさらに2時間攪拌した。

生成したマクロモノマー溶液は重量が約1/3に減少し、火炎発のイソプロパノールへ滴下して加えられた。沈殿したポリマーを大きな機械濾過で回収して、乾燥条件で一晩乾燥し、さらに85℃で24時間、押込器中に乾燥し、最終的に真空中で完全乾燥した。

マクロモノマー1の分析値は、数平均分子量(M_n)が12,560、重量平均分子量(M_w)が13,750であり、ならびに多分散性(PDI)は1.1、構造は、



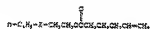
であることが判明した。

マクロモノマー2、タイプB終止

約10,000の数平均分子量を有する5-ヘキセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。これは製造してマクロモノマー1の製造に関する上記手順に従った。しかしこのモノマーの調製においては、15g(144ミリモル)のステレンを150gのトルエンを含むフラスコに加え、10重量%の溶液を生じた。溶液を約60℃に加熱し、ヘキサン中の1.4Mのn-ブチルリチウムを強い発熱になるまで滴下して、次にさらに1.7mLのn-ブチルリチウムヘキサン溶液を急速に加えた。反応混合物は反応を通じて80℃に維持された。約3時間後、溶液を35℃に冷却し、エチレンオキシドガスを反応混合物上に導入し、ポリスチレンリチウムが完全に消えるまで、溶液を15分間急速に攪拌した。反応を0.5296g(14.494ミリ

モル)の5-ヘキセノイルクロリドで急冷した。マクロモノマーポリマー溶液は重量が減少し、上記のごとくポリマーを沈降させ、乾燥した。

ガスクロマトグラフィーにより、数平均分子量が9,364、重量平均分子量が10,581であり、ならびに多分散性は1.06、構造は、



であることが判明した。

このマクロモノマー(3g)および0.02gのジグミルベルグシド200mLのトルエンに溶解し、そして100gの100から300mの多孔性を有するクロマトグラフィー-担体シリカ(アルミナ化学社から入手)をこの溶液に加えた。溶液を約1時間攪拌し、凝縮し、処理したビーズは150℃に3時間加熱され、ビーズ上に充分分析で確認されるようにマクロモノマーの割合を行った。処理したビーズは、タンパク質および薬品が有する無色のクロマトグラフィーカラムとして有用であることが分かった。

マクロモノマー3、タイプB終止

約5,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーをマクロモノマー1の製造に関する上記手順に従って調製した。スチレンモノマー(30g、288ミリモル)を375gのトルエンに加え、7重量%の溶液を生じた。ヘキサン中の1.4Mのn-ブチルリチウムモノマー溶液に加え、マクロモノマー1について記載したように反応を進めた。反応を3.6gの3-ヒドロキシ-10-ウンデセノイルクロリドで冷却した。生成したマクロモノマーの分析値は以下のごとくである：M_n=4750、M_w=5684、およびPDI=1.2。

マクロモノマー3、タイプB終止

約10,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。リチウム調剤剤、スチレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、3gのマクロモノマーの分子量の約2倍のポリマー性マクロモノマーを製造するために、すなわち10,000となるように選択した以外、手順はマクロモノマー1を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマー-ゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた：M_n=10,054、M_w=13,279、および多分散性は1.35。

マクロモノマー3、タイプB終止

約13,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。リチウム調剤剤、スチレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約10,000の分子量のポリマー性モノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー1を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマー-ゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた：M_n=13,059、M_w=14,584、および多分散性は1.11。

マクロモノマー3、タイプB終止

約18,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート-末端ポリスチレンポリマー性モノマーを調製した。リチウム調剤剤、スチレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約10,000の分子量のポリマー性モノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー1を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマー-ゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた：M_n=18,060、M_w=20,245、および多分散性は1.12。

マクロモノマー-5、タイプB純品

約10,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート-末端ポリリソレンマクロモノマーを調製した。リチウム開始剤、イソブレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約10,000の分子量のマクロモノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー-1を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた： $\bar{M}_n=9,750$ 、 $\bar{M}_w=12,000$ 、および多分散性は1.24。このマクロモノマー（5）および0.3gの3-オクタニルメチルシリル塩を200mlのトルエンに溶解し、そして100 mlの2-propanolに添加し、150℃で3時間加熱することにより硬化させた。これらのビーズは、タンパク量分析用クロマトグラフィー支持体として使用された。

マクロモノマー-5

約10,000の数平均分子量を有する10-ウンデセノエート-末端ポリリソレンマクロモノマーを調製した。リチウム開始剤、リソレンモノマー、および末端キャッピング試薬の量を、約10,000の分子量のマクロモノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモノマー-1を調製するために使用したものと同じであった。得られたマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析し、以下の値を与えた： $\bar{M}_n=9,660$ 、 $\bar{M}_w=13,300$ 、および多分散性は1.35。

実施例3方法1、純化シリルによるマクロモノマーの合成マクロモノマー-8

約2,000の数平均分子量を有する5-ヘキサニルメチルシリル-末端ポリスチレンポリマーをマクロモノマーを調製した。オープンで乾燥した5mlの、2つフラスコ（真空乾燥、乾燥および隔壁を

した。結果を表1に示す。

マクロモノマー-8（ランダムコポリマー）

8,000の数平均分子量を有する7-オクタニルメチルシリル-末端ポリ（50-スチレン-50-1,3-ブタジエン）マクロモノマーを、所望の分子が得られるようにリチウム開始剤およびモノマーのステレンおよび1,3-ブタジエンモノマー（モノ量）を過剰すること以外、マクロモノマー-5と同じように調製した。ランダムコポリマーを有するマクロモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析した。結果を表1に示す。

マクロモノマー-8（ブロックコポリマー）

8,000の数平均分子量を有する7-オクタニルメチルシリル-末端ポリ（50-スチレン-50-1,3-ブタジエン）マクロモノマーを調製した。スチレン、5g（48.5gモル）を無水条件下で、反応フラスコ中の100gトルエンに加えて、溶液中に5重量%のモノマー溶液を作った。ヘキサン中の1.4M n-ブチルリチウム溶液を約5から10mlモノマー溶液に加え、不純物を除去し、次に0.58mlのn-ブチルリチウム溶液を溶液に加え、発熱反応を引き起こした。反応を反応中60℃に維持した。スチレンモノマーを消費した時、溶液温度に冷却した。第二モノマーの1,3-ブタジエン（5g）を連続的に加えた。反応を3-倍モノマーの7-オクタニルメチルクロロシラン（0.5g）で急冷した。反応はさらに18時間保持して、定量的に終了を確認した。溶液は容易に減少し、上記のようメタノールに加えられる。マクロモノマーが沈殿し、これを回収し乾燥した。分子重量を表1に掲げる。

マクロモノマー-10

約11,000の数平均分子量を有する7-オクタニルメチルシリル-末端ポリ（1-ブチルスチレン）マクロモノマーを調製した。

取り付けている）に乾燥アルゴンとベンゼン250gトルエン（濃度の5重量%）中の10gスチレンを付加した。この溶液を約60℃に加熱し、ヘキサン中の1.4M n-ブチルリチウム溶液を約2.8mlを同じ割合となるまで滴下して加え、次にさらにヘキサン中のn-ブチルリチウム3.3gを溶液に加えた。反応混合物は反応を通じて約60℃に維持された。反応の進行をガスクロマトグラフィーで監視した。反応は本質的に2時間行った。反応混合物を35℃に冷却し、2.3gの3-倍モノマーの5-ヘキサニルメチルクロロシランを加えて急冷した。溶液は容易に減少し、マクロモノマーを沈殿させ、マクロモノマー-1に乾燥されたように乾燥した。ゲル透過クロマトグラフィーにより、数平均分子量（ \bar{M}_n)が2,100、重量平均分子量（ \bar{M}_w)が3,243、および多分散性は1.07であることが判明した。このモノマーで調製したクロマトグラフィービーズもタンパク質の分離に有用であった。

マクロモノマー-5から6へ

約4,000、8,000、および14,000の数平均分子量を有する5-ヘキサニルメチルシリル-末端ポリスチレンポリマー-性モノマーを、リチウム開始剤およびスチレンモノマーの濃度を上記ポリマー-性モノマーを調製するために選択したもの以外、手順はマクロモノマー-5を調製するために使用したものによって製造した。結果を表1に示す。

マクロモノマー-7および7b

8,000、および14,000の数平均分子量を有する7-オクタニルメチルシリル-末端ポリスチレンポリマー-性モノマーを調製した。リチウム開始剤およびスチレンモノマーの濃度を上記分子量を有するように選択した以外、マクロモノマー-5を調製する手順と同じであった。製造したモノマーをゲル透過クロマトグラフィーで分析

1-ブチルスチレン（10g、62.5gモル）を無水条件下で、反応フラスコ中の100gトルエンに加えて、溶液中に10重量%のモノマー溶液を作った。ヘキサン中の1.4M n-ブチルリチウム溶液を約2.8mlモノマー溶液に加え、不純物を除去し、次に0.58mlのn-ブチルリチウム溶液を溶液に加え、発熱反応を引き起こした。反応は反応中60℃に維持した。反応が完了した時、混合物を35℃に冷却した。3-倍モノマーの7-オクタニルメチルクロロシラン（0.5g）が加えられた。反応はさらに18時間保持して、純化反応を完了した。溶液は減少し、上記のようにメタノールに加えられる。マクロモノマーが沈殿し、これを回収し乾燥した。以下の分析値を与えた： $\bar{M}_n=11,373$ および $\bar{M}_w=13,453$ 、および多分散性は1.19。

マクロモノマー-11

約10,000の数平均分子量を有する7-オクタニルメチルシリル-末端ポリビニルトルエンマクロモノマーを、マクロモノマー-10に適用した手順に従って調製した。反応フラスコへの付加は、175gトルエン、16g（135gモル）ビニルトルエンおよび1.14mlの1.4M n-ブチルリチウムヘキサン溶液であり、0.38gの7-オクタニルメチルクロロシランを使用してリビニルポリマーを純化し、マクロモノマーを形成した。マクロモノマー-11分析は、以下の値を与えた： $\bar{M}_n=8,521$ 、 $\bar{M}_w=12,540$ 、および多分散性は1.32。

マクロモノマー-12、13、14および15

高純度の7-オクタニルメチルシリル-末端マクロモノマーを、以下の一般的手順により調製した：100mlの3-倍フラスコに50mlのトルエンおよび5gの官能性置換スチレンを付加した。内容物を-78℃に維持した。n-ブチルリチウム（1.4M）を極低で加え、表1に示される分子量を有するマクロモノマーを生産した。混合物を7-オクタニルメチルクロロシランで終止した。反応混合物

説（旋）[illegible]

案例 3

五子シシは、アフリカ、インド、オーストラリア、

ダイブRのサグセをノマーとのドラフト共賞会

8 a) エチレンと(ポリスチレン)エチル 10-ウンデカノエート
(マダロキノマ-3x) の混合物

この実験例ではポリエチレン骨材およびポリスチレン樹脂を有するガラス繊維複合材料の製造法を説明する。(参照番号1)エチ

86) エチレンと(ポリイソブレン)エチル 10-ウンデセノエ-
ート(オクタモノマー-3a)との共重合

は、ポリマーを溶解させるために、メソブレンマクロモノマー（マクロモノマー）を添加することが必要である。この添加は、溶解速度の遅延を招く。

供試物中のエチレン対マクロモノマーの重量比は95対5であった。

ト(マクドナルド)との共食

ロモノマーを使用する以外は、実験例10の手順を繰り返した。

ニト（マクロモノマー）との共重合

モノマー 3 g) を 20 g のトルエンに 2-置フラスコ (アルゴン出入

ジエチルアルミニウムクロリドをマグロ油ノマーに添えて、マグロ

アルゴン出入口が堵塞されている) 中に 95 g の 1-ヘキセンを

液をアルゴン下でケトルにカニエール注入した。割合は 1.9ml の

1.8Mnシエチルトリムエチルシリケートおよび9.11MnのAA1077から成る3相層板により調製した。層板中のAl対Tiのモル比は、5:1で

めった。塩基はわずかな過剰を伴って運行した。3時間後、メタノールを加えて、陰媒を不活性化した。メタノールをデカントしてコ

さらに過剰のメタノールで洗浄し、残存する酸露を除去した。コホ

て一定濃度にした。コポリマーの収量は68g (95%収換)であった。

10-アザビデン-2-オート(2.5g) マグネシウム-3を20gの乾燥トルエンに2-重の100ml九龍ガラスコップ(これにはアルゴンガス)およびゴム袋の設置がけられている)で溶解した。トルエン0.5l, 1.5lのジエチルエチルメチルオキシプロピド(1.8M)をマグネシウムに加えて、マグネシウムと2.5重の銅を急激な速度で溶かして溶液を形成した。この記述を、遊離銅およびアルゴン出口が停った数分間中に行なう。反応時に240℃の乾燥4-ペンテン、トルエン中の0.04(1.3M)のジエチルエチルメチルオキシプロピド、および0.1gの48TiCl₃(アルミニウム活性化還元剤タニウムリタリプロピド、ウエストボート, 68のスコルバ-化学学校から買得されている)(Stauffer Chemical Co., Inc., Westport, C.)を付した。2.5重の銅の4.41g(0.1mol)を、5.31gであった。反応物を1.5gの4-ペンテンで加圧した。圧力は常圧状態であり、反応の温度は50℃に上昇させた。2時間の反応の後、反応混合物をメタノールで不溶化した。粗生成したポリマーをトルエンで洗って未反応のジエチルエチルメチルオキシプロピドを除去した。反応物が十分に乾燥してポリオレフィンポリマー中のマグネシウムで置換入れられたことを示した。このポリマーをメタノールで置換剤に換えた。このポリマーは鉄酸化物類である $\text{Irqeen}^{10} \text{Ir}^{10} \text{C}$ (パイザイターから市販されている)(3.25重量%)で安定化され、60-70℃の高真空アーク炉中で乾燥し一定重量にした。約42gのポリマーが最終生成した。ポリマーの溶解性、

調製されたコーティングは文火で断摩耗性であった。

〈マダラスノマー33〉との共闘会

ウムセスヤクロリド（そのV対Alの比は5.5対1）に濃縮する以外
は実験例3の三項を繰り返した。

scanning calorimetrically (DSC) によりより (1-2 キセノン) からの

中のポリスチリルグラフト化した基のため、複素酸化下メイン20を

81) 1-オクタエンと(メリスチリル)エチル 10-ウンデセノエ

エチレン対マクロモノマーの重量比が90対10である以外は実験例

8.を繰り返した。AとBとの間の比は1対1であった。このリマ
ーの収量は57%であった。

五チレンおよびアルフェーオレフィンと反応し、タイプB

32) 正平レンネー - ハンセエルグメナルシリスルボリスチレン (マ

5-ヘキセニルジメチルシリルポリスチレン(2.5g)を10gの乾

トルエンに、硫酸加圧反応槽（攪拌機および熱電対を装備）中で溶解した。反応槽に 260 g の純粋トルエン、0.12 g の AAICl_3 およ

び 1.0g の 1.0N のジメチルアルミニウムクロリドを付与した。2N 懸濁中の Al 対 Ti のモル比は、2.3 : 1 であった。反応物を約 47.5 g

のエチレンガスで加压した。重合はわずかに発熱性であった。反応は25℃で18時間維持された。触媒は少量のメタノールを加えて、不

活性化された。コポリマーをトルエンで洗浄し、未反応のマクモノマーを除去した。抽出しうる物質にはマクモノマーが含まれて

いなかったことはすべてのマクロモノマーがコポリマー中に組み込まれたことを示す。コポリマーからトルエンをデカントし、留液状

膜で無色のポリマーをさらにノタノールで洗浄して保存する装置

を除去した。コポリマーを0.25MのTrazox 1010で安定化し、真空乾燥して一定重量にした。コポリマーの収量は42g (84.5%収量)。

9b) 1-オクタセンと1-オクタニルジメチルシリルポリスチレン
(マクロモノマー7a) 上の共重合

コポリマーを調製するために、95gの1-オクタセン及び5gのマクロモノマー7aを使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。1:1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを63%の収量で得た。図1はコポリマー中のポリスチリルグラフト化した部分のため、溶媒膨化ドメイン10を露す。

9c) 1-オクタセンと1-オクタニルジメチルシリルポリ
(マクロモノマー12) 上の共重合

コポリマーを調製するために、9gの1-オクタセン及び1gのマクロモノマー12を使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。1:1のモル比は、4:1であった。コポリマーを54%の収量で得た。

9d) 1-デセンと1-オクタニルジメチルシリルポリスチレン
(マクロモノマー7a) 上の共重合

コポリマーを調製するために、95gの1-デセン及び5gのマクロモノマー7aを使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。1:1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを55%の収量で得た。

9e) テトラデセンと1-オクタニルジメチルシリルポリスチレン
(マクロモノマー7a) 上の共重合

コポリマーを調製するために、22.5gの1-テトラデセン及び1.5gのマクロモノマー7aを使用した以外は、実施例9aの手順を繰り返した。1:1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを45

%の収量で得た。93%分析は二つの異なる1%値を示した。第一はポリ(1-テトラデセン)のための(=33%)、そして第二はマクロモノマーのための(=95%)。

9f) 1-オクタデセンと1-オクタニルジメチルシリルポリスチレン
(マクロモノマー7a) 上の共重合

コポリマーを調製するために、22.5gの1-オクタデセン及び2.5gのマクロモノマー(マクロモノマー7a)を使用した以外は、実施例9の手順を繰り返した。1:1のモル比は、2.5:1であった。コポリマーを48%の収量で得た。

実施例5

方法1のマクロモノマーとアルファ-オレフィンとの グラフト共重合

1-オクタセンと3-ブチニルポリスチレン(マクロモノマー20a) 上の共重合

以下の反応物を次の順序で反応槽に付与した:

100gの塩化トルエン、95gの1-オクタセン、5gの3-ブチニルポリスチレン(マクロモノマー20a)及び0.1gの471C1₃触媒。共重合は1.12atmの1.8Mジエチルアルミニウムクロリドをゆっくりと添加することにより開始した。反応を25°Cに18時間維持した。触媒は少量のメタノールによって不活性化された。ポリマーを55%の収量で得た。生成したポリマーを過剰のメタノール中の沈殿により分離し、それは25°Cのヘキサン溶液中で3.761/gの内部粘度を有した。固きはコポリマー中のポリスチリルグラフト化した部分のため、溶媒膨化ドメイン10を露す。

本発明の薬々の特徴。従来は本発明の薬から造製する事なく当業界で別個のものとなるであろう。ならびに本発明等て既明した説明的な態様は不当に限定されるべきではないことが理解されるであ

らう。

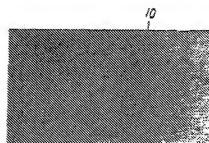


Fig.1

平成 5 年 5 月 17 日



Fig. 2



Fig. 3

検査(内容に定まらず)

2 3 4 5 6

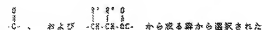
〔1992年6月6日(92.06.06)に閣議決定により受理〕
 もとの請求の範囲1～10は修正された請求の範囲1～10(5頁)に
 図を代わる)

一、

- a) $\text{R}^1\text{-2-(C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2\text{)}$
- b) $(\text{R}^0\text{-2-L}^1)_n\text{R}_{10-p}\text{Si-C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$
- c) $\text{H}_2\text{C=CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{-X}$

(式中、 \bar{H} は2から20個の炭素原子を含む飽和脂肪族炭化水素類、 \bar{M} は2から20個の炭素原子を含む芳香族炭化水素類、 \bar{R} は5から20個の炭素原子を含む脂肪族炭化水素類であり、

るは重合されたエチルアレーンおよび共役ジエン炭素基の少なくとも一方を含有する二種のポリマー共重合であり、



二箇の導結基であり、

 L' は配位結合または二重の連結基、

各1) おおむね²⁾は重合して分子量が10から400の複雑分子を有するアルキル糖、フェニル糖または³⁾「主鎖」の両方が、それらに結合している複雑分子を1筋にもつた鎖の複雑分子を含む系を形成しており、

轉許評長官 旋 生 錄 錄

- 1 特許出願の表示
PCT/US91/57850
- 2 発明の名称
リベンダポリマー組成物の成分分析用ター
- 3 発明者
人

住 所 アメリカ合衆国、ミネソタ州、セントポール、ボスタームセンター 55133-3427, セントボックス 33427.

名 称 ミネソタ マイニング アンド
マニュファクチャリング カン

4 代 理 人

住 所 東京芝浦區虎ノ門一丁目8番10号静光虎ノ門ビル
 〒105 電話 (2504) 0721

姓名 井原士 (7709) 案 第 百 一

(附 6 案)

- 5 補正等の提出年月日
1992年5月8日(受理日)
6 添付書類の種別
(1) 補正等の説明文



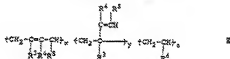
1. 趙
(1) 趙

各々は、5から10個の炭素原子を有するアルキル基、および5から10個の炭素原子を有する脂肪族化水素基から組成された一価の炭化水素基であり、

n は 1, 2 または 3 の値を有する整数であり、

n は 0 から 15 の整数である)

④いづれかを有するマダニをノミ。

2. 乙が求むる γ を一様基、または γ が一様基。

を有する二値のランダムまたはブロックコホリマー性酸、

武中、各 R^2 、 R^3 および R^5 は、独立して水素、フェニル、1 から 12 個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり $\{R^2 + R^3 + R^5\}$ は合計で 15 個の炭素原子より大きくすることはない。または各 R^2 、 R^3 および R^5 の任意のふたつはそれぞれに結合している炭素原子と一緒にひとつまたはふたつの 5 から 8 個の炭素原子環を形成し、

R* は任意の1から14番の炭素原子を有する低級アルキル基、トリアルキルシリル、2, 2-ジアルキルプロピキシシリル、N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノおよびトリメチルシリルオキシニル基で置換された6から18番の炭素原子を有するアルキル基、および1, 1-ジメチルエトキシニルおよびニルであり、そして

x 、 y および z は、 x 、 y および z の合計が10から100の範囲にあるとすれば、それぞれ0から100の間の値を有する数で

22

構成：1に経路の高分子モノマー

3. 上記エチルアレンモノマーがスチレンである請求項1または2に記載のマグロモノマー。

4. 22



ーセントの値を有する物であり、そして

し、し'、こ、R¹、R、R'、nおよびpはすでに定義したものである。

請求項4に記述のコポリマー。

6. 1-オクテンおよび7-オクタエリルメチルシリルポリシリレンに由来する単位を含む請求項4または5に記述のコポリマー。

7. 構造用プラスチック、熱硬化性接着剤、接着剤および接着性コーティングである請求項4ないし5に記述のコポリマー。

8. 支持体上に請求項4ないし5に記述のマクロモノマー層を有する支持体を含むクロマトグラフィー製品。

9. 上記支持体がビーズ、パルまたは繊維状膜であるポリマー、セラミック、またはガラスである請求項8に記述の製品。

10. a) 以下の方法で、nおよびpにより請求項1〜5に記述の高分子モノマー（マクロモノマー）を調製し：

方法1

式 R¹-Z-11を有するポリマー性金属錯体を含む添加剤を、任意に式



を有するアルケンオキシドと混合して、式



を有するシラライド終止剤と反応させて式



を有するマクロモノマーを提供し

〔式中、R¹、Z、L、n、R¹およびR'は上記に定義したものである〕。

方法2

式 R¹-Z-11を有するポリマー性金属錯体を含む添加剤を、任意に式



を有するアルケンオキシドと混合して、式



を有するアルケニルハロゲン終止剤と反応させて式



を有するマクロモノマーを提供し

〔式中、R¹、Z、L、n、R¹、R、nおよびpは上記に定義したものである〕、そしてXはハロゲンである〕。

方法3

アルケニルシリル錯体を含む添加剤を共役ジエンおよびエチルアレンのうちの少なくとも一方と反応させて、アルコールでの反応により終止するシリンドルポリマーを形成して、式



を有するマクロモノマーを提供し。

Zはすでに上記に定義したものである；そして

5) 上記マクロモノマーをエチレン不飽和モノマーでZiegler-Natta触媒の存在下で重合してコポリマーを提供する。

工程から成るコポリマーの製造方法。

手 続 補 正 書 (方式)

平成5年6月8日

特許庁長官 奉 生 様 宛

1. 事件の表示

PCT/US91/07855

2. 発明の名称

リビンドルポリマー由来の高分子モノマー

3. 補正をする等

事件との関係 特許出願人

名称 ミネソタ マイニング アンド
マニュファクチャリング カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区/門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 弁護士 (7709) 李 丹 正 一

(外4名)

5. 補正命令の日付

日発補正

6. 補正の対象

明細書、請求の範囲及び要約書の翻訳文

7. 補正の内容

明細書、請求の範囲及び要約書の翻訳文の
修正（内容に変更なし）

8. 添付書類の目録

明細書、請求の範囲及び要約書の

翻訳文

各1通



手続補正書(方式)

平成5年6月8日

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 事件の表示

PCT/US91/07850

2. 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子モノマー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ミネソタ マイニング アンド
マニュファクチャリング カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

御光虎ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 井垣士 (7709) 宇井 正一

(外4名)

5. 補正命令の日付

自発補正



6. 補正の対象

特許法第184条の7第1項の規定による補正書の翻訳文

7. 補正の内容

補正書の翻訳文の修正(内容に変更なし)

8. 添附書類の頁数

補正書の翻訳文

1 通

手続補正書(方式)

平成5年6月8日

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 事件の表示

PCT/US91/07850

2. 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子モノマー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ミネソタ マイニング アンド
マニュファクチャリング カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

御光虎ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 井垣士 (7709) 宇井 正一

(外4名)

5. 補正命令の日付

自発補正



6. 補正の対象

特許法第184条の8の規定による補正書の翻訳文

7. 補正の内容

補正書の翻訳文の修正(内容に変更なし)

8. 添附書類の頁数

補正書の翻訳文

1 通

IN	DATE RECEIVED BY INQUIRY	APPROVED FOR RELEASE	REASON FOR DENIAL
A	15, A. KENNEDY (CIVIL RIGHTS COMMISSION) 16 April 1962 see volume 2, pages 34-46		1-2, 6
A	Chemical Abstracts, volume 197, no. 22, 16 November 1967 (Columbus, Ohio, 63). Re- ferring: "Conformational effect of o-tert-butyl-substituted polystyrene monomer with ethylene", see page 8, abstract 176564. A Yingyong Shuon 1967, 4(4), 58-59		1-6

Initial destination for initial report		Classification	Priority for processing	Report date
US-A- 370611-6	18/02/74	EA-A- 1	125736Z	29/08/73
		EA-A- 2	125737Z	29/08/73
		EA-A- 3	231200Z	29/08/73
		EA-A- 4	125738Z	29/08/73
		EA-A- 5	143738Z	22/04/76
		EA-A- 6	143739Z	22/04/76
		EA-A- 7	040334Z	26/02/72
		EA-A- 8	040335Z	27/11/76
		EA-A- 9	49013048Z	08/03/74
		EA-A- 10	811210Z	05/11/74
		EA-A- 11	05041230Z	23/07/78
		EA-A- 12	04013909Z	11/08/78
		EA-A- 13	73011201	23/07/78
		EA-A- 14	417103	23/07/81
		EA-A- 15	426398	23/07/81
		EA-A- 16	780916Z	34/05/76
		EA-A- 17	340405Z	23/07/78
		EA-A- 18	040209Z	25/03/74
		EA-A- 19	340426Z	25/03/74
		EA-A- 20	040439Z	08/11/74
US-A- 381241-3	27/08/74	EA-A- 1	360827Z	01/01/75
		EA-A- 2	380537Z	27/08/74
		EA-A- 3	360439Z	27/08/74
		EA-A- 4	380537Z	27/08/74
		EA-A- 5	360439Z	27/08/74
		EA-A- 6	36051101	25/01/79
		EA-A- 7	36051102	25/01/79
		EA-A- 8	36051103	25/01/79
		EA-A- 9	36073404Z	02/04/75
		EA-A- 10	36080307	27/12/77
US-A- 381241-3	27/08/74	EA-A- 11	34121219	21/03/77
		EA-A- 12	770809Z	21/03/77
		EA-A- 13	18071035Z	09/08/78
		EA-A- 14	20690430Z	07/08/79
		EA-A- 15	43100803	23/08/82
		EA-A- 16	42080404Z	14/09/77
		EA-A- 17	42080405Z	23/08/82
		EA-A- 18	27121616Z	13/07/78
		EA-A- 19	27091012Z	23/08/82
		EA-A- 20	49022716Z	26/06/80
US-A- 381241-3	27/08/74	EA-A- 1	49022809Z	23/01/79
		EA-A- 2	54040714Z	27/03/79
		EA-A- 3	12010211	23/01/79
		EA-A- 4	49020919Z	13/01/78
		EA-A- 5	79080101	14/01/78
		EA-A- 6	79080102	14/01/78

This report lists the subject's travel movements, reflecting the travel documents issued in the country of origin and the countries visited. The information is for reference only. It is not intended to be used for immigration control purposes. The information is for reference only. It is not intended to be used for immigration control purposes.

10/1/74

Report document number and origin	Issuance date	Issued travel document(s)	Destination
10/1/74 - 3023423	17/08/74	01-A- 5842050	19/10/74
		01-A- 5841718	19/10/74
		01-A- 5839256	20/10/74
		01-A- 5796176	20/10/74
		01-A- 7961159	11/07/75
		01-A- 1302138	29/08/76
		01-A- 606125	18/10/76
		01-A- 2110094	16/11/77
		01-A- 1197000	19/03/78
		01-A- 1412702	12/04/78
		01-A- 1438702	22/06/78
		01-A- 3648100	06/07/78
		01-A- 0617900	17/10/78
		01-A- 49630462	18/02/79
		01-A- 91120138	20/11/79
		01-A- 92049330	06/10/79
		01-A- 94300908	19/01/80
		01-A- 73891190	18/10/73
		01-A- 4171131	23/06/80
		01-A- 4752398	27/06/82
		01-A- 7605566	14/07/82

10/1/74 - 3003021 20/04/76 | NONE | |